

文章编号 1004-924X(2014)05-1267-07

分步插层法制备高倍膨胀石墨及其微观结构

赵纪金^{1, 2*}, 李晓霞^{1, 2}, 郭宇翔¹, 马德跃¹

- (1. 电子工程学院 脉冲功率激光技术国家重点实验室, 安徽 合肥 230037;
2. 电子工程学院 红外与低温等离子体安徽省重点实验室, 安徽 合肥 230037)

摘要: 为获得密度小, 漂浮性能好的膨胀石墨, 采用分步插层法, 依次以硝酸与磷酸的混酸、硝酸与乙酸的混酸为插层剂, 高锰酸钾为氧化剂制备了高倍膨胀石墨。利用正交试验和平行试验确定了最佳工艺条件。在确定的工艺条件下制备出了膨胀体积为 450 ml/g 的膨胀石墨。分析了用分步插层法制备高倍膨胀石墨的主要影响因素, 提出其按影响大小依次为: 第一步插层中高锰酸钾用量和第二步插层中乙酸、高锰酸钾和硝酸的用量。采用扫描电镜(SEM)分析了膨胀石墨微观结构随膨胀体积的变化。结果表明: 随膨胀体积的增大, 膨胀石墨片层被充分打开, 几何截面增大, 形成更大散射体, 从而有利于红外辐射和毫米波的衰减。

关键词: 膨胀石墨; 膨胀体积; 微观结构; 分步插层法

中图分类号: TQ165 **文献标识码:** A **doi:** 10. 3788/OPE. 20142205. 1267

Highly exfoliated graphite prepared by two-step intercalation and its microstructure

ZHAO Ji-jin^{1, 2*}, Li Xiao-xia^{1, 2}, GUO Yu-xiang¹, MA De-yue¹

- (1. State Key Laboratory of Pulsed Power Laser Technology, Electronic Engineering Institute, Hefei 230037, China;
 2. Key Laboratory of Infrared and Low Temperature Plasma of Anhui Province, Electronic Engineering Institute, Hefei 230037, China)
- * Corresponding author, E-mail: zhaojijin@163.com

Abstract: To achieve exfoliated graphite with low density and good suspensibility, the mixture of nitric acid and phosphoric acid, and the mixture of nitric acid and acetic acid were employed as intercalating agents; potassium permanganate was used as oxidant, and highly exfoliated graphite was prepared by two-step intercalation. The optimum preparation conditions affecting expanding volume of the exfoliated graphite were determined by orthogonal and parallel experiments, then the exfoliated graphite with an expansion volume of 450 ml/g was prepared with above special procedure. The effect factors on exfoliated graphite prepared by two-step intercalation was analyzed, and results point out that it is related to the amounts of potassium permanganate in the first intercalation and those of acetic acid,

收稿日期: 2013-11-20; 修订日期: 2014-01-05.

基金项目: 脉冲功率激光技术国家重点实验室基金资助项目(No. SKL20132R03)

potassium permanganate and nitric acid in the second intercalation. Moreover, the microstructures of exfoliated graphite with different expanding volumes were also analyzed by Scanning Electron Microscopy(SEM). The results show that as the volume expands, the layers of the exfoliated graphite are fully opened and its geological section area is increased to form a larger deflection entity. Therefore, it accelerates the decay of infrared and micro wave radiations.

Key words: exfoliated graphite; expanding volume; microstructure; two-step intercalation

1 引言

由于红外/毫米波复合制导方式具有全天候作战能力、制导精度高和抗干扰能力强的优点,近年来已成为复合制导武器的发展方向^[1-2]。据资料统计,国外装备或即将装备的各种复合导引头中,红外/毫米波复合制导占 24%^[3],其在精确制导武器中的大量应用,对军事目标的生存构成严重威胁,因此,探索对抗红外/毫米波复合制导的新技术和新途径势在必行。在众多对抗手段中,无源干扰技术以其操作简单、效果明显、效费比高等优势备受关注,而其核心是无源干扰材料的研制。

天然鳞片石墨经氧化、插层、水洗、干燥处理可得到可膨胀石墨,其进一步高温受热迅速膨胀即形成膨胀石墨^[4]。由于膨胀石墨具有质轻、疏松、多孔和表面活性高等特点,被广泛应用于密封垫片、电化学、应力传感器和热绝缘体等领域^[5]。作为一种吸附材料,它还可应用在吸附重油^[6-8]、染料^[9]和其它有机溶剂^[10]等方面。同时,膨胀石墨具有密度小、易漂浮,能同时衰减红外和毫米波等优点,是一种具有潜在军事应用价值的红外/毫米波无源干扰一体化材料,如用作电磁屏蔽材料^[11]和烟幕剂^[12]等。近几年,国内对膨胀石墨用作宽波段干扰材料研究取得了一定进展。朱长江等人报道了膨胀石墨蠕虫的毫米波二维平面散射特性和衰减性能,并与传统的微波干扰材料-箔条的毫米波相关性能作了对比研究^[13-14]。但有关膨胀石墨的体积膨胀率对红外和毫米波衰减性能影响规律的定量研究较少;同时存在一些制约膨胀石墨用作红外/毫米波干扰一体化材料的技术难点和问题,如分散性差、漂浮时间短^[15]等。

基于此背景,本文采用分步插层法来提高膨

胀石墨的膨胀体积(Expanding Volume, EV),并分析了其微观结构随膨胀体积的变化,为进一步研究膨胀石墨体积膨胀率对红外和毫米波衰减性能影响提供依据。

2 实验

2.1 原料

天然鳞片石墨(纯度 99.9%, 50 目):山东平度市鹏嵩石墨加工厂;硝酸(65%(质量百分比), A R):上海振企化学试剂有限公司;磷酸(85%(质量百分比), A R):上海振企化学试剂有限公司;乙酸(99.5%(质量百分比), A R):上海中试化工总公司;高锰酸钾(99.5%(质量百分比), A R):上海振企化学试剂有限公司。

2.2 膨胀石墨的制备

(1)将硝酸与磷酸的混酸加入到装有鳞片石墨的烧瓶中,按照原料配比加入一定量的高锰酸钾,搅拌,在 20~30 °C 水浴中反应 40~60 min,水洗,过滤,在 40 °C 下真空干燥后制得酸化石墨。

(2)将硝酸与乙酸的混酸加入到装有酸化石墨的烧瓶中,按照原料配比加入一定量的高锰酸钾并搅拌,在 20~30 °C 水浴中反应 40~60 min,水洗,过滤,在 40 °C 真空干燥后制得可膨胀石墨,将可膨胀石墨在 900 °C 的电阻炉中加热 30 s,即得膨胀石墨。

通过开展正交实验和平行实验,以膨胀体积为判据确定最佳制备工艺条件。

2.3 测试方法

根据 GB10698-89 对所制备膨胀石墨的膨胀体积进行测试。微观结构分析采用日本电子公司生产的 JSM-6700F SEM,放大倍数为 50~650 000,

最小点分辨率为 1 nm。

3 结果与讨论

3.1 第一步插层工艺条件

实验步骤和条件按 2.2 所述,第一步制备酸化石墨,实验设计及结果如表 1 所示。

表 1 第一步插层实验设计及结果

Tab.1 Experimental results for the first step intercalation

sample	NG : MA (g : ml)	NA : PA (ml : ml)	NG : PP (g : g)	EV (ml/g)
1	1 : 4	1 : 2	1 : 0.05	267
2	1 : 4	1 : 2	1 : 0.1	300
3	1 : 4	1 : 2	1 : 0.2	330

注:NG 为天然鳞片石墨(Natural Graphite, NG), MA 为混酸(Mixed Acid, MA), NA 为硝酸(Nitric Acid, NA), PA 为磷酸(Phosphoric Acid, PA), PP 为高锰酸钾(Potassium Permanganate, PP)

第一步插层选用硝酸,起两方面作用:一是在酸性条件下,提高高锰酸钾的氧化能力;二是作为插层剂。由于石墨具有层状结构(如图 1 所示),而硝酸是平面型分子(如图 2 所示),更易插入到石墨层间,所得可膨胀石墨容易低温分解,膨胀时需要吸收的热量少,在形成烟幕时可减少供热剂的用量,可增加可膨胀石墨的装填量。选用磷酸作为辅助插层剂,可提高可膨胀石墨的膨胀体积,在膨胀时可能会产生磷烟,可达到增强红外波段干扰的效果。

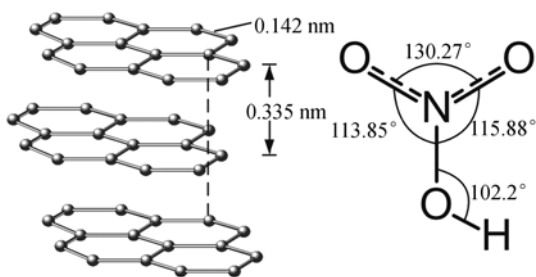


图 1 石墨的晶体结构 Fig.1 Crystal structure of graphite
图 2 硝酸的分子结构 Fig.2 Molecular structure of nitric acid

3.2 第二步插层工艺条件

以第一步插层石墨与高锰酸钾的质量比

(A)、第二步插层酸化石墨与乙酸的质量体积比(B)、与硝酸的质量体积比(C)、与高锰酸钾的质量比(D)作为 4 个主要因素,进行正交实验设计,如表 2 所示,研究各因素对膨胀体积的影响。

表 2 正交实验设计表

Tab.2 Orthogonal experiment design

factors	A (g:g)	B (g:ml)	C (g:ml)	D (g:g)
level 1	1 : 0.05	1 : 2	1 : 0.5	1 : 0.1
level 2	1 : 0.1	1 : 4	1 : 1	1 : 0.15
level 3	1 : 0.2	1 : 6	1 : 1.5	1 : 0.2

用 4 因素 3 个水平正交表 $L_9(3^4)$ 设计实验,实验结果及分析如表 3 所示。

表 3 正交实验结果及分析

Tab.3 Orthogonal experiment results

sample	A (g:g)	B (g:ml)	C (g:ml)	D (g:g)	EV (ml/g)
1	1 : 0.05	1 : 2	1 : 1.5	1 : 0.15	250
2	1 : 0.05	1 : 4	1 : 0.5	1 : 0.1	233
3	1 : 0.05	1 : 6	1 : 1	1 : 0.2	240
4	1 : 0.1	1 : 2	1 : 1	1 : 0.1	320
5	1 : 0.1	1 : 4	1 : 1.5	1 : 0.2	366
6	1 : 0.1	1 : 6	1 : 0.5	1 : 0.15	400
7	1 : 0.2	1 : 2	1 : 0.5	1 : 0.2	330
8	1 : 0.2	1 : 4	1 : 1	1 : 0.15	390
9	1 : 0.2	1 : 6	1 : 1.5	1 : 0.1	410
K_1	723	900	963	963	
K_2	1 086	989	950	1 050	
K_3	1 130	1 050	1 026	936	
k_1	241	300	321	321	
k_2	362	329.67	316.67	350	
k_3	376.67	350	342	312	
R	135.67	50	25.33	38	

注: K_1 、 K_2 、 K_3 分别为每列各水平下膨胀体积之和, k_1 、 k_2 、 k_3 分别为每列各水平下膨胀体积之和的平均值,R 为极差,即每列膨胀体积之和平均值的最大差值。

从表 3 可以看出,不同的制备条件具有不同

的膨胀体积。从正交实验结果来看,较优的方案为 $A_3B_3C_3D_2$,即第九组实验,其配比为:第一步插层石墨与高锰酸钾的质量比为 1:0.2,第二步插层酸化石墨与乙酸的质量体积比为 1:6,与硝酸的质量体积比为 1:1.5,与高锰酸钾的质量比为 1:0.1,反应温度 20~30 °C,反应时间为 40~60 min。所得膨胀体积为 410 ml/g。

可以看出, B_3C_3 因素都为最大取值。由于在第二步插层时,若只选用乙酸插层,酸性较弱,高锰酸钾的氧化性较弱,不能充分打开第一步插层未氧化的石墨层,因此,在第二步插层中引入硝酸,提高高锰酸钾的氧化性,进一步提高膨胀石墨的膨胀体积;乙酸作为复合插层剂,沸点低,极性大,易插入石墨层间,同时乙酸对其他插层剂有协同作用。

从表 3 极差(R)的大小可以判断出在 4 个影响因素中,第一步插层高锰酸钾用量对膨胀体积的影响最大,其次为第二步插层乙酸用量、高锰酸钾用量、硝酸用量。为进一步确定最佳工艺条件,对影响膨胀体积较大的因素作平行实验。

氧化是化学氧化法制备可膨胀石墨的关键步骤,插层反应能否顺利进行,关键取决于石墨层间打开的程度。氧化剂的作用使石墨边缘相邻层面的碳原子相互排斥,增大了层面间距,降低了插层反应的活化能,为插层剂顺利插入石墨层间创造了必要条件^[16]。为研究第一步插层氧化剂用量对膨胀体积的影响,以石墨与高锰酸钾的质量比为因素作平行实验,结果如图 3 所示。

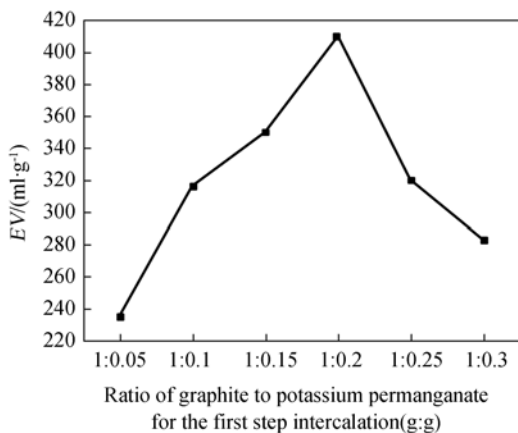


图 3 第一步插层氧化剂用量对膨胀体积的影响

Fig. 3 Effect of consumption of oxidant on EV for the first step intercalation

从图 3 可以看出,正交实验确定的配比已为最佳配比。实验表明,氧化剂高锰酸钾用量对膨胀体积有显著影响,氧化剂用量不足时,石墨层间不能完全打开,不利于插层剂插入,膨胀体积较小;氧化剂过量时,将造成石墨片层的过度氧化^[17],与插层剂的作用被破坏,使插层剂不能有效束缚在层间,造成插入量减少,得不到大的膨胀体积。因此,氧化剂用量的选择在膨胀石墨的制备工艺中是一个关键因素。

进一步研究第二步插层乙酸用量对膨胀体积的影响,实验结果如图 4 所示。

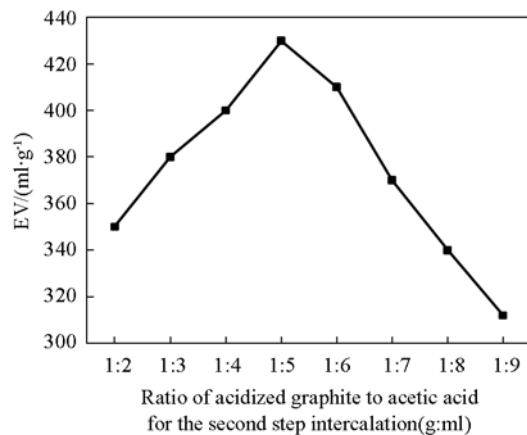


图 4 第二步插层乙酸用量对膨胀体积的影响

Fig. 4 Effect of consumption of acetic acid on EV for the second step intercalation

从图 4 可以看出,第二步插层酸化石墨与乙酸的质量体积比为 1:5 时,膨胀体积最大。还可看出,乙酸用量对膨胀体积有较大影响。乙酸过量时会间接降低氧化剂浓度,根据能斯特方程,氧化剂浓度降低,会导致氧化剂电极电位降低,使其氧化能力减弱,不能彻底氧化石墨边缘以充分打开,阻碍插层剂的插入,导致插层剂插入量减少,膨胀体积减小;乙酸用量不足时插层量减小,对其他插层剂的协同作用减弱。

进一步研究第二步插层氧化剂用量对膨胀体积的影响,结果如图 5 所示。

从图 5 可以看出,第二步插层酸化石墨与高锰酸钾的最佳配比为 1:0.15。氧化剂用量过大或过小时,都得不到大的膨胀体积。

根据正交试验与平行实验结果,确定第一步插层条件:石墨与混酸的质量体积比 1:4,混酸中硝酸与磷酸的体积比为 1:2,石墨与高锰酸钾

的质量比为 1 : 0.2, 反应温度为 20~30 °C, 反应时间为 40~60 min; 第二步插层条件: 酸化石墨与乙酸的质量体积比为 1 : 5, 与硝酸的质量体积比为 1 : 1.5, 与高锰酸钾的质量比 1 : 0.15, 反应温度为 20~30 °C, 反应时间为 40~60 min。在此条件下, 可膨胀石墨的膨胀体积为 450 ml/g。

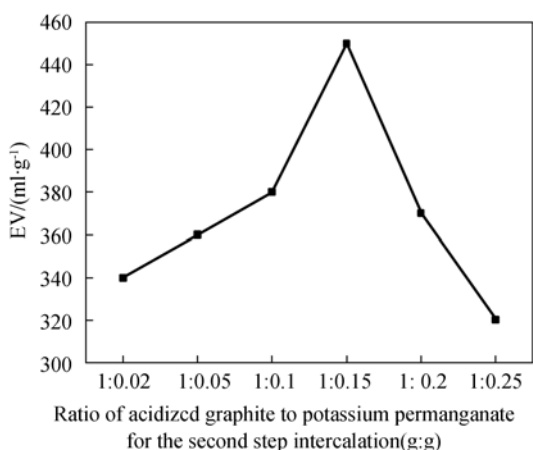


图5 第二步插层氧化剂用量对膨胀体积的影响

Fig. 5 Effect of consumption of oxidant on EV for the second step intercalation

4 膨胀石墨的微观结构

图 6(a)~(d) 分别为所制备的不同膨胀体积的膨胀石墨的 SEM 图, 右上角小图是放大率进一步增至 2 μm 尺度下的 SEM 图。

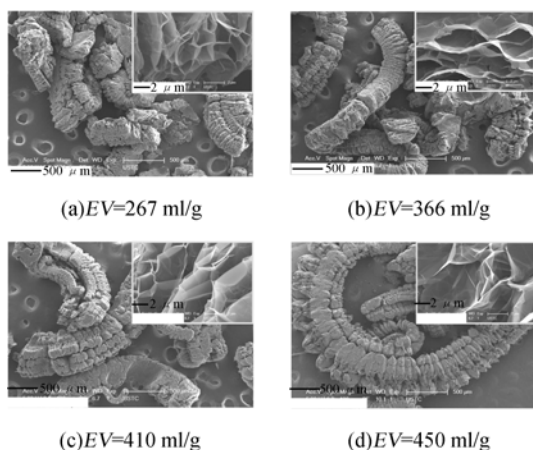


图6 不同膨胀体积的膨胀石墨的 SEM 图

Fig. 6 SEM photos of exfoliated graphite with different EVs

从图 6 可以看出, 可膨胀石墨受热后, 形成疏松的蠕虫状膨胀石墨, 具有丰富的网络状孔系

结构。随着膨胀体积的增大, 膨胀石墨蠕虫充分膨胀, 几何截面增大, 形成更大的散射体, 增加了其对红外和毫米波的散射性能。

不同膨胀体积的膨胀石墨的孔结构不同。当膨胀体积较小时, 如图 6(a) 所示, 膨胀石墨层未均匀、充分地打开, 孔结构大小不一, 孔隙率较小; 随着膨胀体积的增大, 膨胀石墨的孔结构分布趋于均匀, 石墨片层充分打开, 如图 6(d) 所示, 孔隙率增大, 网络状孔系结构更丰富, 形成更多开放孔或半开放孔。这些开放或半开放孔可以视为微小的黑体空腔, 其可用于对红外辐射的吸收。

还可看出, 不同膨胀体积膨胀石墨的层壁厚度不同。当膨胀体积较小时, 层壁较厚, 如图 6(a) 所示; 随着膨胀体积的增大, 片层已被充分打开, 层壁更薄, 如图 6(d) 所示, 有更多微小薄片的尺度分布介于几微米到几十微米之间。根据原子团簇的电磁波吸收理论^[18], 这些薄片具有毫米波吸收性能。

5 结论

本文采用分步插层法制备出高倍膨胀石墨, 并对其微观结构进行了表征, 得出以下结论:

(1) 影响分步插层法制备高倍膨胀石墨的主要因素按影响大小依次为: 第一步插层高锰酸钾用量, 第二步插层乙酸用量、高锰酸钾用量、硝酸用量。

(2) 第一步插层采用石墨与混酸的质量体积比 1 : 4, 混酸中硝酸与磷酸的体积比 1 : 2, 石墨与高锰酸钾的质量比 1 : 0.2, 反应温度 20~30 °C, 反应时间 40~60 min; 第二步插层采用酸化石墨与乙酸的质量体积比 1 : 5, 与硝酸的质量体积比 1 : 1.5, 与高锰酸钾的质量比 1 : 0.15, 反应温度 20~30 °C, 反应时间 40~60 min, 在此条件下, 制备出膨胀体积为 450 ml/g 的膨胀石墨。

(3) 随着膨胀体积增大, 膨胀石墨片层被充分打开, 几何截面增大, 形成更大散射体, 增加了其对红外和毫米波的散射性能; 孔隙率增大, 形成更多开放孔或半开放孔, 有利于对红外辐射的吸收; 膨胀石墨层壁更薄, 更多薄片石墨尺度分布介于几微米到几十微米之间, 有利于更好地吸收毫米波。

本文的工作为进一步研究膨胀石墨体积膨胀率对红外和毫米波衰减性能提供了依据。

参考文献:

- [1] 徐琰珂, 梁晓庚, 贾晓洪. 雷达/红外复合导引头信息融合算法[J]. 红外与激光工程, 2012, 41(1): 30-36.
XU Y K, LIANG X G, JIA X H. Information fusion algorithm for radar/IR compound seeker [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2012, 41(1): 30-36. (in Chinese)
- [2] 王飞, 雷虎氏. 红外/毫米波雷达双模制导跟踪融合算法的优化[J]. 红外与激光工程, 2008, 37(2): 250-254.
WANG F, LEI H M. Optimum fusion algorithm for tracking based on IR/MMW dual-sensor guidance [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2008, 37(2): 250-254. (in Chinese)
- [3] 胡晓军, 倪震明. 毫米波/红外复合制导技术概述[J]. 制导与引信, 2007, 28(4): 8-12.
HU X J, NI ZH M. Summarizer of millimeter wave/infrared compound guidance technology [J]. *Guidance and Fuze*, 2007, 28(4): 8-12. (in Chinese)
- [4] ZHENG Y P, WANG H N, KANG F Y, *et al.*. Sorption capacity of exfoliated graphite for oil sorption in and among worm-like particles [J]. *Carbon*, 2004, 42(12-13): 2603-2607.
- [5] CELZARD A, MARECE J F, FURDIN G. Modeling of exfoliated graphite [J]. *Progress in Materials Science*, 2005, 50: 93-179.
- [6] HRISTEA G, BUDRUGECA P. Characterization of exfoliated graphite for heavy oil sorption [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008, 91(3): 817-823.
- [7] VIEIRA F, CISNEROS I, ROSA N G, *et al.*. Influence of the natural flake graphite particle size on the textural characteristic of exfoliated graphite used for heavy oil sorption [J]. *Carbon*, 2006, 44(12): 2590-2592.
- [8] WANG G, SUN Q, ZHANG Y, *et al.*. Sorption and regeneration of magnetic exfoliated graphite as a new sorbent for oil pollution [J]. *Desalination*, 2010, 263(1-3): 183-188.
- [9] TRYBA B, MORAWSKI A W, KALENCZUK R J, *et al.*. Exfoliated graphite as a new sorbent for removal of engine oils from wastewater [J]. *Spill Science and Technology Bulletin*, 2003, 8(5-6): 569-571.
- [10] LI S, TIAN S, DU C, *et al.*. Vaseline-loaded expanded graphite as a new adsorbent for toluene [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 162(2): 546-551.
- [11] CHUNG D D L. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials [J]. *Carbon*, 2001, 39: 23-28.
- [12] 潘功配, 关华, 朱晨光, 等. 可膨胀石墨用作抗红外/毫米波双模发烟剂的研究[J]. 含能材料, 2007, 15(1): 70-72.
PAN G P, GUAN H, ZHU CH G, *et al.*. Study on anti-IR/millimeter wave smoke composition with expansive graphite [J]. *Chinese Journal of Energetic Material*, 2007; 15(1): 70-72. (in Chinese)
- [13] 朱长江, 陈作如. 膨胀石墨的毫米波二维平面衰减性能研究[J]. 材料科学与工程, 2002, 20(4): 487-489.
ZHU CH J, CHEN Z R. Study on two dimensional planar millimeter wave attenuation characteristic of expanded graphite [J]. *Materials Science and Engineering*, 2002, 20(4): 487-489. (in Chinese)
- [14] 朱长江, 陈作如. 膨胀石墨的毫米波二维平面散射截面研究[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(3): 350-352.
ZHU CH J, CHEN Z R. Study on two dimensional planar millimeter wave scattering cross section of expanded graphite [J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2003, 21(3): 350-352. (in Chinese)
- [15] 赵积金, 李晓霞, 豆正伟. 红外/毫米波干扰一体化材料——膨胀石墨的研究动态[J]. 红外技术, 2010, 32(7): 399-402.
ZHAO J J, LI X X, DOU ZH W. Research status of exfoliated graphite attenuating infrared/millimeter-wave simultaneously [J]. *Infrared Technology*, 2010, 32(7): 399-402. (in Chinese)
- [16] 魏兴海, 张金喜, 史景利, 等. 无硫高倍膨胀石墨的制备及影响因素探讨[J]. 新型炭材料, 2004, 19(1): 45-47.
WEI X H, ZHANG J X, SHI J L, *et al.*. Preparation of sulfur-free highly expanded graphite [J]. *New Carbon Material*, 2004; 19(1): 45-47. (in Chinese)
- [17] 靳通收, 马艳秋, 李强. 可膨胀石墨的制备[J]. 无机化学学报, 1997, 13(2): 231-233.

JIN T S, MA Y Q, LI Q. Preparation of expandable graphite [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 1997, 13(2):231-233. (in Chinese)

- [18] 苟清泉. 金属原子团簇与碳原子团簇的电子能谱与吸收光谱[J]. *原子与分子物理学报*, 1994, 11

(4):337-347.

GOU Q Q. Electronic energy levels and absorption spectra of metal clusters and carbon clusters [J]. *Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics*, 1994, 11(4):337-347. (in Chinese)

作者简介:



赵纪金(1985—), 男, 山东日照人, 博士研究生, 2011年于电子工程学院获得硕士学位, 主要从事光电干扰技术方面的研究。E-mail: zhaojijin@163.com



李晓霞(1969—), 女, 陕西宝鸡人, 博士, 教授, 1998年于国防科技大学获得博士学位, 主要从事光电工程、新材料方面的研究。E-mail: lxxhong@163.com

(版权所有 未经许可 不得转载)